



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C01G 39/00, C09C 1/00, C08K 3/24	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/00367 (43) Date de publication internationale: 8 janvier 1998 (08.01.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01129</p> <p>(22) Date de dépôt international: 25 juin 1997 (25.06.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 96/08061 28 juin 1996 (28.06.96) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): HEDOUIN, Catherine [FR/FR]; 1, rue des Jacinthes, F-60270 Gouvieux (FR). MACAUDIERE, Pierre [FR/FR]; 9, rue de l'Eglise, F-92600 Asnières-sur-Seine (FR).</p> <p>(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhône-Poulenc Chimie, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AU, CA, JP, KR, MX, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</p>
<p>(54) Title: CERIUM AND ALKALINE OR ALKALINE EARTH MOLYBDATE, METHOD OF ITS PREPARATION AND USE AS COLOURING PIGMENT</p>		
<p>(54) Titre: MOLYBDATE DE CERIUM ET D'ALCALIN OU D'ALCALINO-TERREUX, SON PROCÉDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME PIGMENT COLORANT</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns one cerium and alkaline or alkaline earth molybdate, method of its preparation and use as colouring pigment. The molybdate is characterised in that it has an alkaline and/or alkaline earth/cerium atomic ratio less than 1. It has a deformed scheelite and monoclinic crystallographic structure. It can be prepared by a method that comprises the following steps: an alkaline and/or alkaline earth molybdate and a cerium salt are brought together; the medium thus formed is precipitated; the resulting precipitate is calcined. The molybdate can be used as pigment in plastic materials, paints, surface coating, rubber, ceramics, glazing, paper, ink, cosmetic products, dyes, leather, laminated coatings and materials based on or obtained from at least a mineral binder.</p>		
<p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention concerne un molybdate de cérium et d'alcalin ou d'alcalino-terreux, son procédé de préparation et son utilisation comme pigment colorant. Le molybdate de l'invention est caractérisé en ce qu'il présente un rapport atomique métal alcalin et/ou alcalino-terreux/cérium inférieur à 1. Il possède une structure cristallographique du type Scheelite déformée et de type monoclinique. Il peut être préparé par un procédé qui comprend les étapes suivantes: on met en présence un molybdate d'alcalin et/ou alcalino-terreux et un sel de cérium; on fait précipiter le milieu ainsi formé; on calcine le précipité obtenu. Le molybdate peut être employé comme pigment dans des matières plastiques, des peintures, des lasures, des caoutchoucs, des céramiques, des glaçures, des papiers, des encres, des produits cosmétiques, des teintures, des cuirs, des revêtements stratifiés et des matériaux à base ou obtenus à partir d'au moins un liant minéral.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bразил	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	R	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**MOLYBDATE DE CERIUM ET D'ALCALIN OU D'ALCALINO-TERREUX. SON
PROCÉDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME PIGMENT COLORANT**

5

La présente invention concerne un molybdate de cérium et d'alcalin et/ou d'alcalino-terreux, son procédé de préparation et son utilisation comme pigment colorant.

10 Les pigments minéraux de coloration sont déjà largement utilisés dans de nombreuses industries notamment dans celles des peintures, des matières plastiques et des céramiques. Dans de telles applications, les propriétés que sont, entre autres, la stabilité thermique et/ou chimique, la dispersabilité (aptitude du produit à se disperser correctement dans un milieu donné), la compatibilité avec le milieu à colorer, la couleur intrinsèque, le pouvoir de coloration et le pouvoir opacifiant, constituent autant de
15 critères particulièrement importants à prendre en considération dans le choix d'un pigment convenable.

Malheureusement, le problème est que la plupart des pigments minéraux qui conviennent pour des applications telles que ci-dessus et qui sont effectivement utilisés à ce jour à l'échelle industrielle, font généralement appel à des métaux (cadmium, 20 plomb, chrome, cobalt notamment) dont l'emploi devient de plus en plus sévèrement réglementé, voire interdit, par les législations de nombreux pays, compte tenu en effet de leur toxicité réputée très élevée. On peut ainsi plus particulièrement citer, à titre d'exemples non limitatifs, le cas des pigments jaunes du type chromates ou molybdates de plomb.

25 On voit donc qu'il y a un besoin important de nouveaux pigments minéraux de substitution.

L'objet de la présente invention est donc de fournir un pigment de substitution dans la gamme du jaune ou du jaune-orange.

30 Dans ce but, le molybdate selon l'invention est un molybdate de cérium et d'au moins un métal choisi parmi les métaux alcalins ou alcalino-terreux et il est caractérisé en ce qu'il présente un rapport atomique métal alcalin et/ou alcalino-terreux/cérium inférieur à 1.

35 Le molybdate, selon l'invention, de cérium et d'au moins un métal choisi parmi les métaux alcalins ou alcalino-terreux est aussi caractérisé en ce qu'il présente une structure cristallographique du type Scheelite déformée et de type monoclinique.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'un molybdate qui, selon un premier mode de réalisation, est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes

suivantes : on met en présence un molybdate d'alcalin et/ou d'alcalino-terreux et un sel de cérium; on fait précipiter le milieu ainsi formé; on calcine le précipité obtenu.

Selon un second mode de réalisation, le procédé de préparation du molybdate est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes : on forme une suspension comprenant un sel d'alcalin et/ou d'alcalino-terreux autre qu'un molybdate, un sel de cérium et un molybdate d'ammonium; on sèche la suspension, notamment par atomisation; on calcine le produit obtenu à l'étape précédente.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre et du dessin annexé dans lequel :

- la figure unique est un spectre de diffraction RX d'un produit selon l'art antérieur et d'un produit selon l'invention.

Le molybdate de l'invention est un molybdate de cérium et d'un autre métal, cet autre métal étant un métal alcalin ou un métal alcalino-terreux. L'invention concerne aussi un molybdate de cérium et de deux autres métaux, l'un étant un métal alcalin, l'autre un métal alcalino-terreux.

Le molybdate de l'invention peut être tout d'abord caractérisé par le fait qu'il présente un rapport atomique métal alcalin et/ou alcalino-terreux/cérium inférieur à 1.

Il peut être aussi caractérisé par sa structure. Il présente une structure cristallographique du type Scheelite c'est à dire la structure du tungstate de calcium CaWO_4 . Il s'agit cependant d'une structure déformée. En effet, alors que la structure Scheelite est du type quadratique, celle du molybdate de l'invention est du type monoclinique. Cette déformation est due au fait que l'élément alcalin et/ou alcalino-terreux est présent dans la maille en une quantité inférieure à celle en laquelle il est présent dans le molybdate double de formule $\text{CeM}(\text{MoO}_4)_2$.

L'invention couvre donc aussi un molybdate de cérium et d'au moins un métal choisi parmi les métaux alcalins ou alcalino-terreux qui présente une structure cristallographique du type Scheelite déformée et de type monoclinique et dont le rapport atomique métal alcalin et/ou alcalino-terreux/cérium est inférieur à 1.

Le rapport atomique métal alcalin et/ou alcalino-terreux/cérium peut être notamment compris entre 0,01 et 0,9 et plus particulièrement entre 0,2 et 0,7, les valeurs des bornes étant incluses.

Le métal alcalin peut être notamment le sodium ou le lithium. L'alcalino-terreux peut être le calcium.

Le molybdate de l'invention présente une coloration jaune soutenue. Cette couleur peut s'apprécier par les coordonnées chromatiques du produit.

Les coordonnées chromatiques L^* , a^* et b^* sont données ici et pour le reste de la description dans le système CIE 1976 (L^* , a^* et b^*) tel que défini par la Commission

Internationale d'Eclairage et répertorié dans le Recueil des Normes Françaises (AFNOR), couleur colorimétrique n° X08-12, n° X08-14 (1983). Elles sont déterminées pour ce qui concerne les mesures faites sur les produits et les plastiques au moyen d'un colorimètre commercialisé par la Société Pacific Scientific. La nature de l'illuminant est le D65. La surface d'observation est une pastille circulaire de 12,5 cm² de surface. Les conditions d'observations correspondent à une vision sous un angle d'ouverture de 10°. Dans les mesures données, la composante spéculaire est exclue.

Ainsi le molybdate de l'invention peut présenter une coordonnée b* d'au moins 50, plus particulièrement d'au moins 55 et qui peut dépasser 60. La composante a* peut être supérieure à -5 et notamment supérieure à -2.

Grâce aux procédés de préparation qui vont être décrits ci-dessous, le molybdate de l'invention présente une granulométrie qui le rend parfaitement adapté à son utilisation comme pigment. Ainsi, le molybdate issu des procédés de l'invention présente habituellement une taille moyenne d'au plus 10µm, plus particulièrement d'au plus 5µm. La taille de particules, ici et pour l'ensemble de la description, est mesurée par granulométrie CILAS. De plus, le molybdate ainsi obtenu est désagglomérable, c'est à dire qu'il peut se présenter sous forme d'agglomérats de la taille précitée, ces agglomérats pouvant être constitués de grains agglomérés et/ou légèrement frittés à partir desquels on peut obtenir les grains entiers par simple désagglomération. Par grain entier, on entend un grain qui n'a pas été rompu ou brisé. Des grains peuvent en effet être brisés ou rompus lors d'un broyage. Les photos en microscopie électronique à balayage peuvent permettre de montrer que les grains n'ont pas été brisés. Après désagglomération, par tout moyen convenable, la taille moyenne des grains peut être d'au plus 4µm, plus précisément d'au plus 2µm et avantageusement comprise entre 1 et 2µm.

Pour l'ensemble de la description, les caractéristiques de taille et d'indice de dispersion sont mesurées par la technique de diffraction laser en utilisant un granulomètre du type CILAS HR 850 (répartition en volume).

Les procédés de préparation du molybdate de l'invention vont maintenant être décrits. Deux modes possibles de réalisation vont être donnés.

Le procédé selon le premier mode comporte une première étape dans laquelle on met en présence un molybdate alcalin et un sel de cérium. Tout sel de cérium peut convenir. On peut utiliser les sels inorganiques ou les sels organiques. Comme sels inorganiques, on peut mentionner plus particulièrement le chlorure ou le nitrate de cérium. Les sels sont introduits dans les quantités nécessaires pour obtenir le rapport alcalin/cérium recherché. La mise en présence des deux sels provoque la précipitation d'un molybdate double de cérium et d'alcalin. Le précipité obtenu est séparé du milieu réactionnel par tout moyen connu. Il est lavé et séché si nécessaire.

Selon une variante, le séchage peut se faire par atomisation. Dans ce cas, le précipité séparé du milieu réactionnel, après lavage éventuel, est remis en suspension dans l'eau puis la suspension ainsi obtenue est atomisée. On peut utiliser tout type connu d'atomiseur. La température de sortie des gaz peut être comprise entre 100 et 150°C.

Le produit séché est ensuite calciné. Cette calcination permet d'obtenir la structure cristallographique qui a été décrite plus haut. La calcination se fait sous air. Elle peut aussi se faire dans un milieu neutre, sous azote par exemple, ou dans un milieu légèrement réducteur. La calcination a lieu à une température qui est d'au moins 600°C généralement. Plus particulièrement, cette température peut être comprise entre 700 et 800°C. La durée peut varier entre 1 et 5 heures. L'augmentation de la température de calcination permet d'obtenir pour le produit une couleur plus jaune. Au delà de 800°C, il peut se produire un frittage et il y a ainsi un risque d'obtenir un produit de granulométrie mal adaptée à l'application comme pigment.

Le procédé du deuxième mode de réalisation comprend une première étape dans laquelle on forme une suspension comprenant un sel d'alcalin et/ou d'alcalino-terreux autre qu'un molybdate, un sel de cérium et un molybdate d'ammonium. Le sel alcalin et/ou alcalino-terreux peut être choisi parmi les sels organiques ou inorganiques. On peut mentionner les oxalates à titre d'exemple. Le sel de cérium peut être du même type que celui décrit pour le premier procédé. Dans une deuxième étape, on sèche la suspension obtenue précédemment, ce séchage pouvant se faire par atomisation. Enfin, on calcine le produit séché obtenu à l'étape précédente. La calcination permet d'obtenir le molybdate de cérium et d'alcalin et/ou d'alcalino-terreux dans la structure recherchée. En ce qui concerne les conditions d'atomisation et de calcination, celles-ci sont les mêmes que celles données pour le premier mode de réalisation. Le procédé du deuxième mode qui vient d'être décrit permet de contrôler plus précisément le rapport alcalin et/ou alcalino-terreux/cérium.

Une variante particulière du molybdate de l'invention va maintenant être décrite.

Selon cette variante, le molybdate comprend une couche à base d'au moins un oxyde transparent, déposée à sa surface ou à sa périphérie.

Pour cette variante, on pourra se référer en ce qui concerne l'oxyde transparent et le procédé de préparation à la demande de brevet français FR-A-2703999 au nom de la Demanderesse dont l'enseignement est incorporé ici.

Selon cette variante, le produit de l'invention comporte un molybdate, du type décrit plus haut, qui forme un noyau et, enrobant ce noyau, une couche périphérique d'oxyde transparent.

Bien entendu, certaines variations autour de cette structure sont possibles. En particulier, la couche périphérique enrobant le molybdate peut ne pas être parfaitement

continue ou homogène. Toutefois, de préférence, les produits selon l'invention sont constitués d'une couche de revêtement uniforme et d'épaisseur contrôlée d'oxyde transparent, et ceci de manière à ne pas altérer la couleur originelle du molybdate avant enrobage.

- 5 Par oxyde transparent, on entend ici un oxyde qui, une fois déposé sur le molybdate sous la forme d'une pellicule plus ou moins fine, n'absorbe que peu ou pas du tout les rayons lumineux dans le domaine du visible, et ceci de manière à ne pas ou peu masquer la couleur intrinsèque d'origine du molybdate. En outre, il convient de noter que le terme oxyde, qui est utilisé par commodité pour cette partie de la présente description, doit être entendu comme couvrant également des oxydes de type hydraté.

Ces oxydes, ou oxydes hydratés, peuvent être amorphes et/ou cristallisés.

- A titre d'exemple de tels oxydes, on peut plus particulièrement citer l'oxyde de silicium (silice), l'oxyde d'aluminium (alumine), l'oxyde de zirconium (zircone), l'oxyde de titane, le silicate de zirconium $ZrSiO_4$ (zircon) et les oxydes de terres rares. Selon un mode préféré de réalisation de la présente invention, la couche enrobante est à base de silice. De manière encore plus avantageuse, cette couche est essentiellement, et de préférence uniquement, constituée de silice.

- Un procédé de préparation des produits à couche enrobante peut consister à mettre en présence le molybdate tel qu'il a été obtenu après la calcination et un précurseur de l'oxyde formant couche, et à précipiter cet oxyde. Les procédés de précipitation des oxydes et les précurseurs à utiliser sont décrits notamment dans FR-A-2703999.

- Dans le cas de la silice on peut mentionner la préparation de la silice par hydrolyse d'un alkyl-silicate, en formant un milieu réactionnel par mélange d'eau, d'alcool, du molybdate qui est alors mis en suspension, et éventuellement d'une base, et en introduisant ensuite l'alkyl-silicate, ou bien encore une préparation par réaction du molybdate, d'un silicate, du type silicate alcalin, et d'un acide.

- Dans le cas d'une couche à base d'alumine, on peut faire réagir le molybdate, un aluminate et un acide, ce par quoi on précipite de l'alumine. Cette précipitation peut aussi être obtenue en mettant en présence et en faisant réagir le molybdate, un sel d'aluminium et une base.

Enfin, on peut former l'alumine par hydrolyse d'un alcoolate d'aluminium.

- Pour ce qui est de l'oxyde de titane, on peut le précipiter en introduisant dans une suspension aqueuse du molybdate selon l'invention et un sel de titane d'une part tel que $TiCl_4$, $TiOCl_2$ ou $TiOSO_4$, et une base d'autre part. On peut aussi opérer par exemple par hydrolyse d'un titanate d'alkyle ou précipitation d'un sol de titane.

Enfin, dans le cas d'une couche à base d'oxyde de zirconium, il est possible de procéder par cohydrolyse ou coprecipitation d'une suspension du molybdate de

l'invention en présence d'un composé organométallique du zirconium, par exemple un alcoxyde de zirconium comme l'isopropoxyde de zirconium.

Le molybdate de l'invention présentant les caractéristiques mentionnées plus haut ou tel qu'obtenu par les procédés qui viennent d'être décrits peut être utilisé tout particulièrement comme pigment colorant.

Le produit de l'invention possède en effet un pouvoir de coloration et un pouvoir couvrant et, de ce fait, convient à la coloration de nombreux matériaux, tels que plastiques, peintures et autres.

Ainsi, et plus précisément, il peut être utilisé dans la coloration de polymères pour matières plastiques qui peuvent être du type thermoplastiques ou thermodurcissables, ces polymères étant susceptibles de contenir des traces d'eau.

Comme résines thermoplastiques susceptibles d'être colorées selon l'invention, on peut citer, à titre purement illustratif, le chlorure de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le polystyrène, les copolymères styrène-butadiène, styrène-acrylonitrile, acrylonitrile-butadiène-styrène (A.B.S.), les polymères acryliques notamment le polyméthacrylate de méthyle, les polyoléfines telles que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène, le polyméthylpentène, les dérivés cellulosiques tels que par exemple l'acétate de cellulose, l'acéto-butyrate de cellulose, l'éthylcellulose, les polyamides dont le polyamide 6-6.

Concernant les résines thermodurcissables pour lesquelles le produit selon l'invention convient également, on peut citer, par exemple, les phénoplastes, les aminoplastes notamment les copolymères urée-formol, mélamine-formol, les résines époxy et les polyesters thermodurcissables.

On peut également mettre en oeuvre le produit de l'invention dans des polymères spéciaux tels que des polymères fluorés en particulier le polytétrafluoréthylène (P.T.F.E.), les polycarbonates, les élastomères silicones, les polyimides.

Dans cette application spécifique pour la coloration des plastiques, on peut mettre en oeuvre le produit de l'invention directement sous forme de poudres. On peut également, de préférence, le mettre en oeuvre sous une forme pré-dispersée, par exemple en prémélange avec une partie de la résine, sous forme d'un concentré pâte ou d'un liquide ce qui permet de l'introduire à n'importe quel stade de la fabrication de la résine.

Ainsi, les produits selon l'invention peuvent être incorporés dans des matières plastiques telles que celles mentionnées ci-avant dans une proportion pondérale allant généralement soit de 0,01 à 5% (ramenée au produit final) soit de 20 à 70% dans le cas d'un concentré.

Les produits de l'invention peuvent être également utilisés dans le domaine des peintures et lasures et plus particulièrement dans les résines suivantes : résines alkydes dont la plus courante est dénommée glycérophthalique; les résines modifiées à l'huile

longu ou courte; les résines acryliques dérivées des esters de l'acide acrylique (méthylique ou éthylique) et méthacrylique éventuellement copolymérisés avec l'acrylate d'éthyle, d'éthyl-2 hexyle ou de butyle; les résines vinyliques comme par exemple l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, le butyralpolyvinylique, le
5 formalpolyvinylique, et les copolymères chlorure de vinyle et acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène; les résines aminoplastes ou phénoliques le plus souvent modifiées; les résines polyesters; les résines polyuréthannes; les résines époxy; les résines silicones.

Généralement, les produits sont mis en oeuvre à raison de 5 à 30% en poids de la
10 peinture, et de 0,1 à 5% en poids du lasure.

En outre, les produits selon l'invention sont également susceptibles de convenir pour des applications dans l'industrie du caoutchouc, notamment dans les revêtements pour sols, dans l'industrie du papier et des encres d'imprimerie, dans le domaine de la cosmétique, ainsi que nombreuses autres utilisations comme par exemple, et non
15 limitativement, les teintures, dans les cuirs pour le finissage de ceux-ci et les revêtements stratifiés pour cuisines et autres plans de travail, les céramiques et les glaçures.

Les produits de l'invention peuvent aussi être utilisés dans la coloration des matériaux à base de ou obtenu à partir d'au moins un liant minéral.

20 Ce liant minéral peut être choisi parmi les liants hydrauliques, les liants aériens, le plâtre et les liants du type sulfate de calcium anhydre ou partiellement hydraté.

Par liants hydrauliques, on entend les substances ayant la propriété de faire prise et de durcir après addition d'eau en formant des hydrates insolubles dans l'eau. Les produits de l'invention s'appliquent tout particulièrement à la coloration des ciments et
25 bien entendu des bétons fabriqués à partir de ces ciments par addition à ceux-ci d'eau, de sable et/ou de graviers.

Dans le cadre de la présente invention, le ciment peut, par exemple, être du type alumineux. On entend par là tout ciment contenant une proportion élevée soit d'alumine en tant que telle soit d'aluminate soit des deux. On peut citer à titre d'exemple les
30 ciments à base d'aluminate de calcium, notamment ceux du type SECAR.

Le ciment peut aussi être du type silicate et plus particulièrement à base de silicate de calcium. On peut donner à titre d'exemple les ciments PORTLAND et, dans ce type de ciments, les Portland à prise rapide ou très rapide, les ciments blancs, ceux résistant aux sulfates ainsi que ceux comprenant des laitiers de hauts-fourneaux et/ou
35 des cendres volantes et/ou du méta-kaolin.

On peut aussi mentionner les ciments à base d'hémihydrate, de sulfate de calcium ainsi que les ciments magnésiens dits ciments de Sorel.

Les produits de l'invention s'utilisent aussi à la coloration des liants aériens, c'est à dire des liants durcissant à l'air libre par l'action du CO₂, du type oxyde ou hydroxyde de calcium ou de magnésium.

Les produits de l'invention s'utilisent enfin à la coloration du plâtre et des liants du
5 type sulfate de calcium anhydre ou partiellement hydraté (CaSO₄ et CaSO₄. 1/2H₂O).

Enfin, l'invention concerne des compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures, cuirs, revêtements stratifiés ou du type à base ou obtenu à partir d'au moins un liant minéral, qui comprennent comme pigment colorant,
10 un produit selon l'invention ou obtenu par des procédés du type décrit ci-dessus.

Des exemples vont maintenant être donnés.

Dans les exemples, la granulométrie a été déterminée selon la technique Cilas précitée. On précise en plus que la mesure a été effectuée sur une dispersion du produit dans une solution aqueuse à 0,05% en poids d'hexamétaphosphate de sodium
15 et qui a préalablement subi un passage à la sonde à ultra-sons (sonde avec embout de 13mm de diamètre, 20KHz, 120W) pendant 3 minutes.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur d'une contenance de 1,5l équipé d'un agitateur, on introduit
20 500ml d'une solution (0,18molaire) de molybdate de sodium Na₂MoO₄.2H₂O. Sous agitation constante on ajoute lentement (10ml/mn) 500ml d'une solution 0,12 molaire de nitrate de cérium Ce(NO₃)₃.xH₂O. Il se forme immédiatement un précipité jaune. Ce précipité est filtré et lavé à l'eau. Le précipité obtenu est alors remis en suspension dans l'eau à une concentration de 150g/l puis atomisé au Buchi®.

25 Les températures d'entrée et de sortie des gaz de l'atomiseur sont respectivement égales à 210°C et 100°C. Le solide séché est calciné 2 heures à 600°C ou 2 heures à 800°C (vitesse de montée 5°C/mn). Les produits obtenus à l'issue de la calcination présentent un rapport atomique Na/Ce de 0,33. Ces produits peuvent être facilement désagglomérés au jet d'air. On obtient les caractéristiques granulométriques suivantes
30 (diamètre moyen):

Calcination	Produit non désaggloméré	Produit désaggloméré
2h 600°C	2,3µm	0,8µm
2h 800°C	4,3µm	1,3µm

Les coordonnées chromatiques des produits désagglomérés sont les suivantes :

Calcination	L	a*	b*
2h 600°C	90,5	-4,5	44,6
2h 800°C	88,5	-2,2	61,9

- 5 Les produits désagglomérés sont incorporés dans une proportion de 0,5% et de 1% en poids de poudre dans du polypropylène. On forme des éprouvettes parallélépipédiques à double épaisseur (2 et 3mm) par injection à 230°C. La mesure des coordonnées chromatiques est effectuée sur fond blanc. Le % de transition reflète l'opacité de la plaquette. Les valeurs mesurées sur la partie épaisse de la plaquette sont données ci-dessous.

Calcination	Proportion en poids poudre/polypropylène	L	a*	b*	% transmission
2h 600°C	1%	82,5	-4	50	
2h 800°C	0,5%	75	-0,1	50	17
2h 800°C	1%	80,5	-2,5	58	

10

EXEMPLE 2

- Cet exemple concerne la préparation de molybdates selon l'invention à différents taux de sodium. On mélange de l'oxalate de sodium, du chlorure de cérium et de l'heptamolybdate d'ammonium. Les quantités d'oxalate de sodium utilisées varient selon le rapport Na/Ce recherché. On atomise le mélange ainsi obtenu dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 et on calcine le produit atomisé 7 heures à 700°C.

- 15 Les caractéristiques des produits obtenus sont données ci-dessous. Les coordonnées chromatiques ont été déterminées sur les produits en poudre après désagglomération jet d'air.

20

Essai	Rapport atomique Na/Ce	Granulométrie après désagglomération	L	a*	b*
2-1	0,62	1,5µm	88,75	-1,35	63,5
2-2	0,42	1,3µm	88	-2,4	58
2-3	0,27	1,5µm	87,6	-1,5	63
2-4 comparatif	1	1,5µm	86,5	-5,0	47,3

La figure 1 montre le spectre (repéré par le chiffre 1) du produit comparatif 2-4 de rapport Na/Ce de 1. Le spectre repéré par le chiffre 2 correspond au produit de l'exemple 1 calciné à 800°C.

5 **EXEMPLE 3**

On procède comme dans l'exemple 2 en utilisant du chlorure de calcium dans les quantités stoechiométriques telles que l'on obtienne le produit de formule $\text{Ce}_{5/3}\text{Ca}_{1/2}(\text{MoO}_4)_3$.

Après désagglomération au jet d'air, on obtient un produit orange de granulométrie
10 de 3,5µm et de coordonnées chromatiques $L = 85$, $a^* = 2,8$, $b^* = 66,7$.

REVENDICATIONS

- 1- Molybdate de cérium et d'au moins un métal choisi parmi les métaux alcalins ou alcalino-terreux, caractérisé en ce qu'il présente un rapport atomique métal alcalin et/ou
5 alcalino-terreux/cérium inférieur à 1.
- 2- Molybdate de cérium et d'au moins un métal choisi parmi les métaux alcalins ou alcalino-terreux, caractérisé en ce qu'il présente une structure cristallographique du type Scheelite déformée et de type monoclinique.
10
- 3- Molybdate selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il présente un rapport atomique métal alcalin et/ou alcalino-terreux/cérium inférieur à 1.
- 4- Molybdate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il
15 présente un rapport atomique métal alcalin et/ou alcalino-terreux/cérium compris entre 0,01 et 0,9 et plus particulièrement entre 0,2 et 0,7.
- 5- Molybdate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de grains de taille moyenne d'au plus 4µm, plus particulièrement
20 d'au plus 2µm.
- 6- Molybdate selon la revendication 5, caractérisé en ce que les grains sont entiers.
- 7- Molybdate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal
25 alcalin est le sodium.
- 8- Molybdate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une couche à base d'au moins un oxyde transparent, déposée à sa surface ou à sa périphérie.
30
- 9- Procédé de préparation d'un molybdate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on met en présence un molybdate d'alcalin et/ou d'alcalino-terreux et un sel de cérium;
 - on fait précipiter le milieu ainsi formé;
 - 35 - on calcine le précipité obtenu.
- 10- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'avant la calcination, on sèche le précipité par atomisation.

11- Procédé de préparation d'un molybdate selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on forme une suspension comprenant un sel d'alcalin et/ou d'alcalino-terreux autre qu'un molybdate, un sel de cérium et un molybdate d'ammonium;

5 - on sèche la suspension, notamment par atomisation;

- on calcine le produit obtenu à l'étape précédente.

12- Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'on calcine à une température d'au moins 600°C, plus particulièrement comprise entre 700 et 800°C.

10

13- Procédé de préparation d'un molybdate selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on met en présence le molybdate obtenu par le procédé selon l'une des revendications 9 à 11 et un précurseur de l'oxyde formant couche, et on précipite cet oxyde.

15

14- Utilisation d'un molybdate selon l'une des revendications 1 à 8 ou obtenu par un procédé selon l'une des revendications 9 à 13, comme pigment colorant.

20

15- Utilisation selon la revendication 14, caractérisée en ce que le molybdate est employé comme pigment dans des matières plastiques, des peintures, des lasures, des caoutchoucs, des céramiques, des glaçures, des papiers, des encres, des produits cosmétiques, des teintures, des cuirs, des revêtements stratifiés et des matériaux à base ou obtenus à partir d'au moins un liant minéral.

25

16- Compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures, cuirs, revêtements stratifiés ou du type à base ou obtenus à partir d'au moins un liant minéral, caractérisées en ce qu'elles comprennent, comme pigment colorant, un molybdate selon l'une des revendications 1 à 8 ou obtenu par un procédé selon l'une

30

des revendications 9 à 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR 97/01129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C01G39/00 C09C1/00 C08K3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C01G C09C C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 101, no. 16, 15 October 1984 Columbus, Ohio, US; abstract no. 142080, EGOROVA: XP002027607 see abstract & FIZ. KHIM. TVERD. TELA, 1982, MOSCOW, pages 87-92,	1,4
A	EP 0 542 343 A (SOLVAY) 19 May 1993 see the whole document --- -/--	1,2,5,7, 12,13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *E* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 October 1997

Date of mailing of the international search report

06.11.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/01129

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 12, 18 March 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 157276, BASOVICH: XP002027608 see abstract & ZH. NEORG. KHIM., vol. 40, no. 12, 1995, pages 2047-2051,	1,2
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 6, 9 February 1976 Columbus, Ohio, US; abstract no. 34640, TUMANOV: XP002027609 see abstract & STEKLO KERAM, vol. 9, 1975, pages 29-30, -----	1,12

Information on patent family members

PCT/FR 97/01129

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR 97/01129

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C01G39/00 C09C1/00 C08K3/24 Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C01G C09C C08K Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 101, no. 16, 15 Octobre 1984 (15.10.84) Columbus, Ohio, US; abrégé no. 142080, EGOROVA: XP002027607 voir abrégé & FIZ. KHIM. TVERD. TELA, 1982, MOSCOW, pages 87-92, ---	1,4
A	EP D 542 343 A (SOLVAY) 19 Mai 1993 voir le document entier ---	1,2, 5,7, 12,13
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 12, 18 Mars 1996. Columbus, Ohio, US; abrégé no. 157276,	1,2
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents. <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.		
* Catégories spéciales de documents cités : "A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée 13 Octobre 1997 (13.10.97)		Date d'expédition du rapport de recherche 6 November 1997 (06.11.97)
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale EUROPEAN PATENT OFFICE n° de télécopieur		Fonctionnaire autorisé n° de téléphone

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR 97/01129

C (suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
A	BASOVICH: XP002027608 voir abrégé & ZH. NEORG. KHIM., vol. 40, no. 12, 1995, pages 2047-2051, ---	1,12
	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no.6, 9 Février 1976 (09.02.76) Columbus, Ohio, US; abrégé no. 34640, TUMANOV: XP002027609 voir abrégé & STEKLO KERAM, vol. 9, 1975, pages 29-30 ---	

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR 97/01129

Formulaire PCT/ISA/210 (autres familles de brevets) (juillet 1992)